



环境保护 3

氟污染与农业

浙江农业大学环境保护系

1983年12月



社会学与农业

中国社会科学院社会学研究所编

1991年11月

目 录

杭嘉湖地区大气氟化物污染导致家蚕中毒的研究.....	(1)
一九八二年杭嘉湖地区春蚕大气氟污染情况调查.....	(12)
桑叶氟残留量与蚕茧产量关系.....	(18)
田间条件下桑叶对大气中氟化物的吸收和积累.....	(20)
大气氟化物在桑蚕体系中积累的定量研究.....	(25)
降水对氟污染桑叶清洗作用的研究.....	(33)
关于杭嘉湖蚕桑区大气氟基准和监测方法的研究.....	(40)
砖瓦窑短期停火对1983年嘉兴地区春茧增产效应的初步研究.....	(47)
测定桑叶中微量氟化物的一个简捷方法.....	(56)
植物样品氟化物测定方法评论.....	(60)
植物对氟的生理反应.....	(70)
从植物叶面吸收氟素的动态.....	(86)
氟化氢污染大气对桑叶和蚕的影响.....	(94)
制瓦厂周围桑叶氟污染情况调查	(101)
砖瓦窑周围的氟化物调查	(105)
青瓦烧制过程中加热温度和氟化物排放的关系	(110)
叶片无机成分对氟化物引起植物伤害的影响	(115)
蚕豆(喜钙植物)和羽扇豆(嫌钙植物)由根和叶组织对氟吸收的初步研究	(121)
保护植物的氟化物质量标准、地区性季节性和其他考虑	(126)
NO ₂ 和H F对玉米生长, 氟的积累及叶子抗性的联合作用.....	(129)

杭嘉湖地区大气氟化物 污染导致家蚕中毒的研究

浙江农业大学 环保系 氟课题组

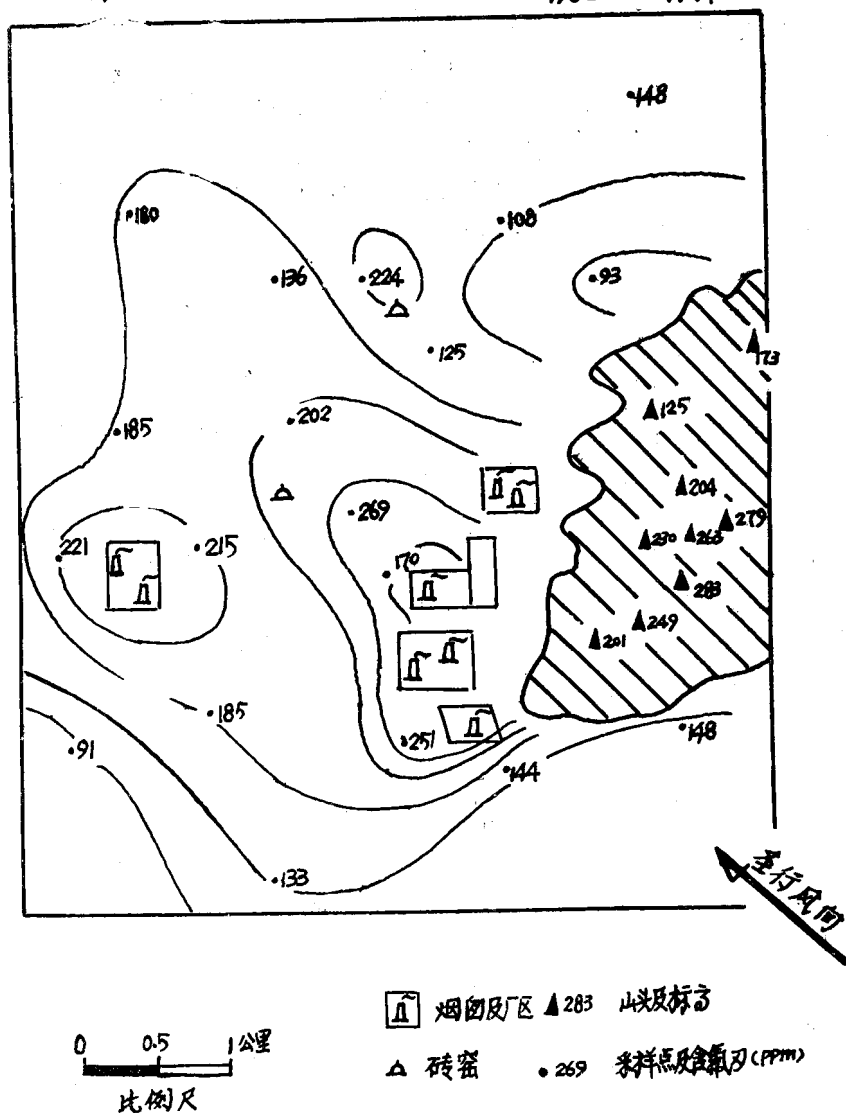
浙江省农业厅 特产局 蚕种公司、蚕桑科

目前,为人们提供衣食原料的农业环境,面临着“三废”的威胁。废气、废水、废渣的超负荷输入,正在一些地区破坏农业生态系统,污染环境,造成巨大经济损失。作为太湖流域的一部份——杭嘉湖平原,素以丝绸之府、鱼米之乡著称,蚕茧产量约占浙江全省80%,且丝质优良,在全国具有重要地位。但1982年春蚕期,在以桐乡为中心的三千余平方公里范围内,分散发生了程度不同的家蚕中毒事件,造成的经济损失,仅以蚕茧款计,约一千万元。我们受浙江省农业厅委托,自1982年5月至1983年底,进行了调查研究和试验,对大气、水、土壤、砖坯、砖块、煤、桑叶、水稻、枇杷、大豆、葡萄、蚕体、蚕蛹、蚕沙等样品进行了四千余次测定,为蚕种场及各生产单位提供了指导性数据。在已有一定认识的基础上,明确了污染物,肯定了污染源,提出了桑叶氟化物的本底值和安全浓度;在桑叶的氟化物积累速度与大气氟化物浓度间建立了定量关系;初步提出了降水对桑叶氟化物淋失效应的数学模式;在大气和桑叶的测定方法方面,研究和提供了方法;对蚕桑区大气的氟化物基准作了初步设想,估算了1983年春蚕期杭嘉湖地区砖瓦窑短期停火的环境效益和经济效益,工作取得了一定进展,现简述如下:

一、病因分析

1982年杭嘉湖地区春蚕发病大多在5月13日前后(三令眠起),从饲养管理水平,品种等情况看,并无一定规律。从症状看,主要表现为“五不”,即不吃、不动、不大、不眠、不齐,最初表现为迟眠,与国内外报导的氟中毒症状基本相符,少数专业工作者在发病初期对此已有认识。浙江省农委组织的调查组,以及农业厅特产局调查组在发病区进行了深入调查,在现场追踪,发现发病蚕的分布与砖瓦窑、磷肥厂等单位的分布有密切关系,桑叶越是接近砖瓦窑等污染源,蚕儿越易发病,而以磷肥厂附近为最严重,这些污染源附近桑叶和其他植物的叶片含氟量均较高,图一为嘉兴地区主要蚕区的砖瓦窑、水泥厂分布及一次测得的桑叶含氟量,可见桑叶含氟量高低与这些污染源有一定联系。由于这些企业的排气进入大气后相互影响,不能很好地说明问题,我们在某工业区周围数公里范围内,采用网格法布点,测定桑叶的含氟量,获得了桑叶含氟的等浓度曲线图,如图二所示,图中清楚地表明了桑叶的氟化物积累量与大气氟浓度分布有密切关系,而大气氟化物浓度在空间上的分布,是污染

某工业区周围桑叶含氟量分布 1982.6.8. 采样



源排放的氟化物在大气中扩散的结果。

我们还多点测定了部份地区的桑叶含氟量和这些采叶点的土壤总氟，经统计分析，桑叶含氟水平与土壤含氟量相关不显著，这就说明，桑叶含氟量主要不是受土壤含氟量支配。

在污染区，我们重点调查了三十二个生产队的情况。从分布看，1982年春蚕三令期发病，蚕儿表现不同程度症状，所喂给的桑叶含氟量在32.9—123.6毫克/公斤，而基本正常的蚕儿喂给的桑叶，含氟量则在19.0—30.4毫克/公斤。各地送检的桑叶，含氟量有很大差异，高氟叶多与当地污染源有密切关系，一些群众亦了解，靠近某些工厂的桑叶不能喂蚕，这是

有道理的。调查表明，家蚕进入三令期，食量大增，生产上从三令起眠开始喂给叶令较长的“三眠叶”，“三眠叶”由于在大气中暴露时间长，叶片积累的氟化物多，加之起眠时抵抗力较弱，春蚕1982年大量发病和1983年少量发病，时间上的一致与此有很大关系。

我们将一些桑条上不同叶位的叶片作了系统的氟化物测定，结果表明，在30片叶的桑条上，叶片含氟量自上而下有规律地增高，最低与最高叶含氟浓度差异在三倍以上。造成如此差异的原因，显然是由于叶令的不同，导致它们接受大气中氟化物剂量差别造成的，嫩叶的生长期短，接受大气氟化物剂量小，因而含氟浓度低，老叶情况则与之相反。我们还测定了大量数据，明确了桑叶氟化物的形态和积累规律，阐明了桑叶氟化物是来自大气。从而证明，1982年嘉杭湖地区大面积春蚕废气中毒，污染物主要是氟化物。

二、叶氟与产量关系

氟是广泛存在于环境中的元素。正常桑叶亦含有一定量氟化物，桑叶又有迅速从大气中吸收、积累氟化物的特性，为研究桑叶的氟污染问题，必须掌握在清洁空气中生长的桑叶含氟量，即本底值，作为对照的标准。我们在自然保护区及一些大气质量好的地区采得八份桑叶样品，不加洗涤，直接制样测定，获得了桑叶含氟的本底值是 10.5 ± 3.7 毫克/公斤，为桑叶评价提供了基础数据，在此后的科研、生产中应用后，证明这个数据是有用的。

大量生产调查和测定数据表明，春蚕三令用叶的含氟量，与家蚕氟中毒症有相关关系。我们将32个生产队1982年春蚕用叶的氟浓度与其相应的茧产量数据进行统计处理，得到了叶氟与每张蚕种产茧斤数的线性关系，其回归方程为：

$$Y = -1.106X + 107.0$$

式中Y为每张蚕种产茧量(斤)，X为三令用桑叶含氟量(毫克/公斤)。经统计检验，方程计算得产量与实产量相关系数为0.84。

关于春蚕三令期用叶的容许含氟水平，我们的做法是，在生产条件下找答案。对上述32个生产队进行了回顾调查，以基本未受污染的1981年春蚕为基础，该32个队1981年平均产量为80.2斤/张，标准偏差7.3斤，以低于平均产量一倍标准差的产量—72.9斤作为影响产量的界线，用上述回归方程计算，得到72.9斤/张产量时的桑叶氟浓度为30.8毫克/公斤。所以，我们认为，为保护家蚕生产，防止氟化物污染，必须控制春蚕三令期叶氟含量在30毫克/公斤以下。超过这个浓度又无有效措施，则会引起家蚕发病。桑叶的含氟量指标，日本虽早有报导，但说法亦不尽相同，即使提30毫克/公斤，既不分蚕期，又不论令期，是一个笼统的提法。国内一些报导多为人工添加试验结果，亦无统一看法。我们的指标是在生产条件下获得的，来之于生产实践，便于回到生产中去，而且明确了应用这个指标的三个条件，即春蚕、三令期和用0.1N高氯酸浸提，标准加入法氟电极测定。蚕期、令期不同，即不能应用。如中秋蚕，据我们和王店蚕种场联合试验，高氟区1—5令所用桑叶的含氟量依次为24.1、26.9、32.6、99.2和89.8毫克/公斤，结果熟蚕含氟量为每头5.8微克，表现正常，克蚁收茧量等各项指标均及格。由此看来，夏秋蚕的桑叶含氟量指标，与春蚕是不同的。

三、关于污染源

在杭嘉湖蚕桑区,除城镇有较多小工厂外,在广大农村分布的污染源,主要是砖瓦轮窑、磷肥厂等,日本的资料已经肯定砖瓦窑是大气氟化物的主要来源之一,我们在初步明确的基础上,为取得实际的数据,对该地区民合、马铁等六个砖瓦窑的砖坯,砖和煤进行了测定,结果表明,砖坯含氟312.5—445.0毫克/公斤,经烧制后,降至22.5—85.0毫克/公斤,即85%的氟排入大气,这一结果与国外报导,实验时加温达1000℃后,土壤中的氟全部或接近全部逸失相一致。由于1982年春蚕期杭嘉湖地区砖产量较1981年大幅度上升,氟化物的排放必然相应增加,加之其他污染源,如磷肥、钢铁、热电厂等的共同输入,使大气氟化物浓度大为增高,同时气候晴暖少雨,成为1982年大气污染,造成春蚕减产的主要原因。其中,砖瓦窑对全地区而言,是主要污染源,据计算嘉兴地区砖瓦轮窑密度为每公社1—2座,最多的公社为四座。平均每14.5平方公里即有一座,其中桐乡县砖瓦窑密度最大,1982年春蚕减产亦最多。据我们计算,嘉兴地区平均每个砖瓦窑对下风向(约850米处)造成的最高浓度为10微克氟/米³(一次取样)虽未达卫生标准,但考虑到砖瓦窑分布的不均匀性,和桑叶迅速吸收氟化物的特点,我们认为,对家蚕生产而言,这已是超负荷输入了。在蚕区大气质量采用卫生标准进行评价,显然是不合适的。

四、桑叶氟化物的分布、积累和去除

桑叶暴露在大气中,对气态、生态、气溶胶态氟化物均能积累,因而大气源氟化物污染桑叶时,在叶面可吸附气态和生态氟化物,经过气孔吸收的氟化物可进入叶内,因而叶面和叶内,氟化物以各种状态存在。为研究各种状态氟化物在生产上的意义,我们测定了几种状态。首先将叶面吸附和吸收的氟化物加以区分。结果表明,桑叶叶面吸附的氟化物,包括气态和生态氟化物,各叶位无大差异,以绝对量而言,在10—20毫克/公斤,由于总氟随叶龄而增加,吸附氟所占比重则随之降低,在30片叶的桑条上,低位叶(下起10片)吸附氟占总氟的比重,由高位叶(上起10片)的20%降至5%左右,可见桑叶氟化物积累方式主要为吸收,由于吸收入叶片内的氟化物逐渐积累,导致总氟的增高,引起家蚕中毒,这还不能肯定是普遍规律,但在我们的试验条件下,情况是明显的。至于吸附氟,是降水或淋洗时最易去除的部分,从数量、危害来看均不是主要的份额。再将总氟分成水溶性和非水溶性二部分加以测定,结果表明,总无机氟中,50%以上为水溶性,甚至可高达70%,趋势是清洁区水溶性氟含量较低,污染区则含量较高。在枝条上的分布,是嫩叶水溶性氟含量较高,老叶含量较低,表现上述规律的主要原因推想,认为与污染大气中氟化物状态以氟化氢为主,以及嫩叶生理活性较强有关。

由于吸收氟是桑叶氟化物的主体,其中水溶性氟又占很大比重,这些氟化物在桑叶体内溶解于水,随水分运动而在导管中移动,逐渐向桑叶边缘和尖端集积,为了解其集积程度,我们将桑叶按自然形状分割成等阔度的五个同心圈,分别进行测定,结果表明,含氟量自中心

向边缘递增,中心为60.5毫克/公斤,最外一圈达101.2毫克/公斤,有着清楚地规律,枝条上的分布是从嫩叶向老叶递增,这些规律,与氟化物由大气输入桑叶,在叶内随水分流向转移的基本理论吻合,在生产上亦具有意义。桑叶的分析还表明,它易于吸收、积累氟化物,同时使大气得到净化,在同一片桑园内的桑叶氟化物分布,是桑园边的叶浓度高,特别是园边下层叶含氟量明显高于园中心的桑叶。这些情况,均是桑叶氟化物积累来自大气佐证。

桑叶的氟化物积累速度,不仅受大气氟化物浓度的直接影响,在氟化物浓度相同的大气中还因气象条件不同而产生差异,在晴暖少雨条件下,由于生理活动旺盛,促进了氟化物的吸收;另一方面,低温多雨天气不仅氟化物吸收减少,而且降水对大气和桑叶有净化和淋洗作用。1982年的杭嘉湖地区大面积减产,大气氟化物浓度高是主导因素,而春蚕期晴暖少雨,亦起了推波助澜的作用,我们的测定数据,表明了这些因素的影响。

为了寻求规律和便于应用,1983年春蚕期我们在田间条件下获得了大量桑叶氟化物积累数据,对各种叶龄桑叶在不同的大气氟化物浓度下的实际积累速度进行了计算,得到的规律是,第一叶开叶时氟化物含量与开叶前4—5天大气氟化物浓度关系式为:

$$Y_1 = 0.459 + 0.756X \quad r = 0.940$$

式中 Y_1 为每张叶片氟微克数,

X 为石灰滤纸测得的大气氟浓度,以微克/平方分米·日表示。

第二—五叶为春蚕1、2龄用叶,其积累规律与第一叶有所不同,其关系式为:

$$Y_2 = -1.308 + 1.081X \quad r = 0.947$$

式中 Y_2 为每张叶片每天积累氟量(微克)

X 意义与前式相同。由于桑叶积累氟化物的同时,干物质亦处于增长过程中,干物质的增长对氟化物起自身稀释作用,使以浓度表示的氟化物含量变化复杂化,在积累速度较慢而干物质增加较快时,氟浓度可能出现负增长,为消除干物质增长的干扰,我们采用以叶片为单位计算氟化物积累的方法,由此可用叶片干重计算氟化物浓度。上述定量关系,是在1983年春蚕期气象条件下获得的。如温度、日照、降水等条件变化,方程参数可能有所改变,但作为现场条件下的定量关系,仍有一定意义。

鉴于降水对降低桑叶氟化物含量有一定影响,但未见实验数据,为估算自然降水的作用,我们在自然降水的条件下,用半叶法和其他方法,测定降水对各部位叶片的清洗作用。结果表明,降水首先去除的是叶片表面吸附的氟化物,36分钟降水量为2.4毫米,可淋失吸附氟的22—42%,而对吸收氟,只淋失5%左右;549分钟降水量为33.1毫米,淋失吸附氟的50—70%,和吸收氟的6—9%;852分钟降水量为82.9毫米,吸附氟淋失70—75%,增长不多,但吸收氟淋失至10—30%。可见,降水时间长,强度强对桑叶氟化物的淋洗作用,主要是加强了对吸收到叶片内的氟化物的淋洗,而吸附的氟化物在降水量较小时即产生明显的清洗作用。降水对桑叶氟化物的清洗作用,与桑叶本身含氟水平有关,在同样降水条件下,桑叶含氟越多,清洗效果越显著。据初步研究,经过某一时段降水后,桑叶含氟量变化有下列定量关系:

$$q = q_0 e^{-\beta}$$

式中 q 为降水后桑叶含氟量, q_0 为降水前含氟量, β 与降水时间、总量及叶位等因素有关。

在桑叶氟化物的去除方面,我们还做了离体桑叶的浸泡试验,结果表明,浸泡初期,特

别是前十分钟,桑叶含氟量迅速下降,以后经历一个较长的缓慢下降阶段,至浸泡24小时左右,降至接近本底值水平。不同叶位的浸出速率不同,新梢上部叶片由于水溶性氟多,浸出最快,而生长期较长的三眼叶浸出最慢,这些情况,为计算降水的淋洗作用,和对桑叶进行必要处理时,提供了依据。

五、采样和测定方法

大气采样方面,由于一般大气采样仪流量较小,对浓度很低的氟化物不能满足要求,而且工作量很大,取得的数据代表性亦未必理想。从目前条件出发,为适应蚕桑生产特点,必须经常采样,同时考虑到分散、连续采样、长时间监测的要求,我们采用石灰滤纸法取样,9厘米直径的圆形滤纸,悬挂于百页箱内连续取样,间隔一定时间更换滤纸,测定滤纸上吸附的氟量,计算成每日每平方米氟量表示大气浓度,我们认为,能较好地满足要求,符合我国国情,便于推广。

分析方法方面,主要方法都是我们经多次试验,取得系统基础数据后提出的。生物样品,包括各种植物样品、蚕体、蛹等,均采用0.1N高氯酸浸提,氟离子选择性电极标准加入法测定,该方法具有操作简便、重现性好等优点,经与其他常用方法比较,情况较好,不失为一个满意的方法,对于要求迅速给出数据的蚕桑生产尤为合适。

土壤、砖坯、砖、煤的分析,采用湿法消化—气体吸收法测定,在样品的消解上有其特点,是我们在氟化物分析中经多次试验提出来的。

在桑叶的氟积累、淋失、干物质消长、氟化物状态等试验中,我们广泛采用了半叶法采样。

六、建议大气基准和领导机关已采取的措施所得效应

通过二年研究工作,在明确了一系列问题的基础上,我们认识到,要做好环境管理工作,必须提高管理水平。环境保护法第二十七条规定,地方各级环境保护机构的主要职责之一,是拟定地方的环境保护标准和规范,我们认为,为了保护重点产区的蚕桑生产,合理进行工业布局,协调工农业生产,必须对蚕桑区制定危害家蚕的大气污染物质量标准,首先是制订氟化物标准。通过二年的工作,根据桑叶的氟化物控制目标—30毫克/公斤,用实测的桑叶氟化物积累速度与大气氟化物浓度关系进行计算,再考虑安全系数,初步提出,在杭嘉湖地区自然条件下,和目前桑、蚕品种、饲养管理技术水平,春蚕期必须控制大气氟化物浓度,以百页箱石灰滤纸法采样表示为1.2微克氟/平方米·日。这个建议基准,充分考虑了现实的可行性和安全性,建议进一步加以验证。

浙江省各级有关领导机关,对1982年的大气污染问题十分重视,省环保局于1983年3月14日向省政府提出报告,为预防氟化物对蚕桑生产的影响,要求采取四条措施,其中主要的一条,就是以桑叶30毫克/公斤为指标,超过这个指标时,即采取砖瓦厂、水泥厂短期停火措施,以降低大气氟化物浓度,保护蚕桑生产。省人民政府批转了省环保局报告,以后又督促各地贯彻这些措施。据了解,杭嘉湖地区各县人民政府,都抓了停火措施,据1983年6月

湖州会议有关资料，嘉兴地区一百余座轮窑于4月下旬起陆续停火，一般在5月15日至25日复工；余杭县主要蚕区的砖瓦窑、磷肥厂、水泥厂亦实行了停火、停工。这一措施普遍取得了良好效果。

七、几个信息反馈和建议

1982年基本明确了四个问题，即春茧减产的主要原因是大气污染；大气污染的主要污染物是氟化物，氟化物的主要来源是以砖瓦轮窑为主的，包括磷肥厂、热电厂、钢铁厂、玻璃厂等工厂的排气，以及桑叶必须控制氟浓度在30毫克/公斤以下。这些答案是否正确，必须加以检验。1983年春蚕期，省有关领导部门的上述措施，正好提供了大面积实践验证机会。

1983年春季采取停火措施后，情况如何？首先，从我们设在桐乡、德清、嘉兴、余杭四县蚕种场测点的大气氟化物浓度数据看，在四月底至五月十九日，即停火期，平均浓度为1.22微克/平方分米·日，六月五日至十四日，即复工后，迅速升高至3.29微克/平方分米·日，表现了明显的效果。砖瓦窑等污染源停火，使大气氟化物浓度大幅度降低，必然大大减少桑叶氟化物的积累，从而有效地降低氟化物含量，在生产上则获得安全、增产的效果、实践已经证明，1983年的春蚕大面积生产情况正是如此。德清、桐乡等县还有不少资料，说明即使在1983年春蚕期同样大雨条件下，个别砖瓦窑停火时间较短或未停火，使下风向春茧减产的事例。我们还可以从受大工业区影响，排放量不减的情况作为反证，如余杭云会、东塘等公社部分大队，主要受半山工业区影响，1983年五月十三日前后又发生家蚕中毒事件，据我们测定结果，当时桑叶含氟在89.6—142.2毫克/公斤。海宁县虽然采取停火措施，但由于复工过早，亦发生相当数量的家蚕中毒事件。可见，降水量大不是1983年春茧增产的主要因素。已有大量数据证明，上述问题的答案是基本正确的，省有关领导机关采取的措施是及时的、正确的、有效的。

我们也应看到，1983年春蚕期降水量特大的重要气象条件，据省气象局资料，1983年四月份降水量为1909年以来最大的一年，五月份又较常年偏多三成。降水能净化大气，又清洗桑叶，与停火相比，其贡献如何评价？我们进行了计算，并给予评价：从桐乡、德清、嘉兴等六个试验点获得的数据表明，1983年5月2日至20日桑叶氟化物每天增长速度(y)与大气氟浓度(X)关系式为：

$$Y = -0.695 + 1.313X \quad r = 0.80$$

以停火前2.47微克氟/平方分米·日代入上式得

$$Y = 2.56 \text{ 毫克/公斤·日}$$

以叶龄15天计，累计38.4毫克/公斤，加本底值10.5毫克/公斤，即桑叶含氟量为49毫克/公斤，代入蚕茧每张产量与桑叶氟化物关系式：

$$Y = -1.106X + 107.0$$

$$\text{得 } Y = 52.8 \text{ 斤/张}$$

由此估算，如不采取停火措施，1983年嘉兴地区春茧仍可能减产四万担以上。这个数据表明，1983年春茧增产中，停窑的效果是80%左右，降水的效果为20%左右。这个估算是否是合乎实践，还有待进一步检验。但从前述，在同样降水情况下，各县凡是未停火或早复工的砖瓦

窑周围，仍有局部地区受害。因此至少可以说，特大的降水不是增产的主要因素，而砖瓦窑停火才是有效措施。更何况我们也不能期望1984年和今后，每年都有特大的降水

经济效益方面，据我们了解，嘉兴地区1982年春蚕期由于大气氟化物污染，导致该地区九个蚕种场少制种13.9万张，给当年和次年的蚕桑生产带来严重影响；蚕茧减产5.2万担，直接茧款损失约一千万元，若将蚕茧经缫丝、丝绸等一系列加工的工业产值计算在内，其损失远远超过此数，对全省的经济收入和出口产品有很大的影响。1983年由于各级行政、业务部门的重视，及时采取了砖瓦窑短期停火措施。致使九个蚕种场1983年蚁量比1982年减少391克，制种量反比1982年增加了13.1万张；蚕茧多收五万余担，获得了丰收。1983年几次会议都普遍认为春茧增产，与砖瓦窑短期停火措施是分不开的。

根据省人民政府办公厅通知，杭嘉湖地区蚕桑产区砖瓦窑实行了二十天左右的停火，对环境作出了贡献。但砖瓦业的经济也受到一定影响。据估算，损失了三百余万元的税利。但与蚕桑生产所蒙受的经济损失相比，其经济效益是显而易见的。从全社会的生产力考虑，必须采取有效措施，降低大气氟化物浓度，以保证蚕茧的产量和质量。我们根据桑叶含氟量与产量关系计算了经济损失的曲线，以及砖瓦窑短期停火的经济损失曲线表明，若兼顾砖瓦生产，必须将杭嘉湖蚕桑区的砖瓦窑密度，由目前的15平方公里一座，降低至50平方公里一座，或在春蚕期实行砖瓦窑短期停火，停火面必须相当于1983年的70%，即砖瓦的生产量，控制在1980年水平。这样计算、经济效益还大为偏低，因为大气污染不仅对蚕桑生产，同时对其他农业、工业生产；对生态环境均造成损失，我们未予计算。

鉴于上述情况，为确保杭嘉湖地区的生态平衡，改善环境，保护蚕桑生产和其他生产，我们建议：

- 1.着手制订蚕桑区大气质量标准，加强环境管理，提高管理水平。
- 2.调整杭嘉湖地区工业布局，降低砖瓦窑密度，已有的砖瓦窑，争取采用有效的净化装置。
- 3.在砖瓦窑密度，排放强度^{不足}情况下，必须继续短期停火。春蚕期停火时间，为四月底至五月二十五日。
- 4.加强科学研究，提高饲养管理水平，加强氟化物监测，利用桑叶的氟化物浓度差异，降低家蚕的氟化物摄入量。
- 5.必要时采取桑叶淋洗和石灰水浸泡等措施，以降低氟化物含量和毒性。

勘 误 表

页	行	字	误	正	页	行	字	误	正
6	13	27	氟化物度	氟化物浓度	46	15	2	癸林	栗林
7	9	12	悬挂	悬挂	51	(表4)	左边	停发区	停火区
8	倒2	38	否是	是否				来停火	未停火
9	7	21	致使	即使	54	倒9	12	资源	资料
9	16	39	生产置	生产量	55	1	18	蚕桑产	蚕桑生产
9	倒5	12	强度情况下	强度不变情况下。	56	倒12	13	其其	其它
13	倒10	26	2—4小时	2—4小时就眠	57	(表1)		酸碱浸提	酸碱浸提
13	倒6	25	症状括	症状概括	58	倒8	25	(4重)	(千重)
14	5	23	和一个县	和另一个县	59	6	14	1682	1982
15	17	4	天气干燥	天气干燥	60	倒4	31	为洗涤	如洗涤
15	倒6 (表7)		有风暴	有暴雨	61	12	6	提了出	提出了
18	19	14	回归程方	回归方程	62	15	21	为此	如此
19	2	8	一在般	在一般	62	18	31	漫提	浸提
20	3	14	解质	介质	62	倒6	11	都分	部份
20	4	4	进年	近年	63	19	8	根们据	我们根据
20	13	13	在气	在大气	64	倒1	5	, 时	时,
22	15	8	末水洗	末水洗	66	倒10	4	波专	波长
22	倒7	1	据根	根据	86	17	11	为此	如此
23	倒3	4	遂步	逐步	87	1	4、23	重气	熏气
25	2	4	刘超	刘超	87	24	33	重气	熏气
25	倒6	16	停食后	停食	87	27	5	间时	同时
25	倒9	14	湖宁<	海宁、	87	倒4	18	举验	试验
26	3	17	力气	大气	91	10	42	第六占	第六叶占
26	14	倒1	本低	本底	92	9	9	按移	转移
27	1	35	显著因此	显著, 因此	92	17	20	则度表现	则表现
27	(表2)		5—5叶、	2—5叶	92	倒9	4	而定位叶	而高位叶
			坛量	增量	98	(表4)	左边	化氢氟	氟化氢
28	倒3	16	蚕类	蚕粪	101	倒9	32	圣食	盛食
		30	蚕类	蚕粪	109	5	12	溶水性	水溶性
32	倒13	16	吴戴德	吴裁德	116	23	33	菖薄	菖蒲
33	14	行末	牧畜	畜牧	119	倒8	13	麦现	表现
38	倒10	31	图4	图3	132	倒9	27	从保持	以保持
40	倒1	9	学念	学会	133	倒7	1	暴在	露在
42	16	3	)分米) ²	(分米) ²					
43	倒12	12	0.4000克	4.000克					
44	9	$M = \frac{m}{\lg^{-1} \frac{E_1 - E_2}{S} - 1}$							
		$M = \frac{m}{\lg^{-1} \left(\frac{E_1 - E_2}{S} \right) - 1}$							

附录 污染区内砖瓦窑氟的排放情况估算

一、基本资料

县	砖产量 (万块/年)	耗煤量 (吨/年)	砖瓦窑数 (座)	备 注
桐 乡	132400	52960	56	1.耗煤量以400公斤/万块计 2.湖州、嘉兴砖产量和耗煤量根据在污染区内砖瓦窑数字,按比例折算,其余根据全县砖瓦窑数计。
海 宁	127300	50920	48	
德 清	32000	12800	22	
湖 州	38700	15590	27	
嘉 兴	19420	7770	13	
合 计	349820	140040	166	

资料来源:关于桐乡一带氟化物污染空气造成蚕桑中毒调查报告。

——嘉兴地区环境保护监测站

张福生

项 目	数 值	资 料 来 源
砖 · 坯 含 氟 量	380ppm	一九八二年杭嘉湖地区春蚕大气氟污染情况调查
煤 含 氟 量	155ppm	
烧制后砖坯内氟的释放率	85%	浙江农业大学 环保系
污 染 区 面 积	2400平方公里	嘉兴地区春蚕中毒事件调查组
污染区五月份平均风速	3.5米/秒	根据湖州嘉兴气象资料平均

二、氟的排放量

1.总排放量:

砖坯按2.5公斤/块,煤燃烧后氟的释放率按100%计;砖瓦窑每年按生产300天计。则该区域内每天氟的排放量为9489.276公斤,即约9.5吨/日。

2.单位时间内,每个砖瓦窑的氟排放量(源强):

$$9489.276 \text{ 公斤/日} \div 166 \div 86400 \text{ 秒/日} = 0.6616 \text{ 克/秒}$$

3.污染区内平均单位面积上氟的排放量:

$$9489.276 \text{ 公斤/日} \div 2400 \text{ 平方公里} = 3.9539 \text{ 公斤/平方公里} \cdot \text{日}$$

即约4公斤/平方公里·日

三、每座砖瓦窑下风向最大污染浓度:

以每座砖瓦窑一支烟囱，有效源高40米计，在中性条件下，根据passquill 曲线法。

地面最大浓度出现在砖瓦窑正下风向850米左右，该处扩散参数 $\sigma_y = 56.53$ 米， $\sigma_z = 28.28$ 米。

$$\text{地面最大浓度 } q_m = \frac{2Q}{\pi \bar{u} H^2 e} \frac{\sigma_z}{\sigma_y}$$

$$Q = 0.6616 \text{ 克/秒}, \bar{u} = 3.5 \text{ 米/秒}, H = 40 \text{ 米}$$

$$\text{则 } q_m = 0.01384 \text{ 毫克/米}^3$$

该方法计算得的浓度为 10 分钟采样浓度，换算成一次采样浓度(采样时间30分钟)，则为0.00995毫克/米³，尚低于国家标准(居民区大气中最高允许浓度为0.020毫克/米³)。

一九八二年杭嘉湖地区春蚕 大气氟污染情况调查*

汤良玉 刘 超 吴方正 鲍家照
(浙江农业大学环境保护系)

蚕桑生产受大气污染的危害,在国内外早已见诸报导。日本五十年代初开始发生蚕桑煤烟为害,研究证实主要为氟中毒。国内某些工厂(例如玻璃、钢铁、磷肥、炼铝、砖瓦)周围,蚕桑生产受氟污染的危害也陆续发生,但多数还是局部的,零星的。近年来,珠江三角洲蚕区桑叶因受到大气氟污染,使大批桑蚕中毒死亡,蚕茧生产受到一定程度的损失。由于这方面的研究工作开展较晚,为害的机理、发生的规律、防治的措施等研究不多,因而未能有效地进行防治。1982年5月,素称丝绸之府的浙江杭嘉湖地区又遭厄运,以著名的传统蚕区桐乡、德清、余杭、海宁为中心,发生较大范围的春蚕氟中毒,损失严重。

(一) 污染区桑叶中的含氟情况

氟化物是一种累积性大气污染物。在大气中氟化物浓度较低的情况下就可以通过植物叶面的吸收而在体内积累。各种植物对大气中氟的吸收能力不同,今年5月,我们对同一地区若干种植物叶片进行测定,结果表明桑叶对大气中的氟有较强的吸收能力。

据我们调查及浙江省农业厅特产局提供的资料,这次杭嘉湖地区桑叶氟污染主要是由于这个区域内星罗棋布的砖瓦厂排放的废气所致。经测定,使蚕表现出轻重不同中毒症状的桑叶含氟量在32.9~123.6ppm(即毫克/公斤,以干物质计);蚕基本上未出现中毒症状的桑叶含氟量在19.0~30.4PPm。这与国内外研究比较公认的桑叶含氟量对蚕产生危害的阈值为30PPm是吻合的。

桑叶的含氟量与污染源强度有关。污染源越强,附近桑叶中含氟量越高,影响范围也越大。例如污染区内某磷肥厂附近桑叶含氟量竟高达415ppm,而一般砖瓦厂附近桑叶仅在数十到一百多PPm,影响范围也不过数百米到一公里,但钢铁、玻璃厂下风向4公里处桑叶含氟量仍高达180ppm左右。

污染区主要分布在桑叶生长期当地主导风向的下风向。在下风向不同距离上桑叶含氟量变化规律与一般高架源大气污染所造成的地面污染物浓度分布规律相同,即桑叶含氟量在源(高架源)附近随距离迅速增大,在某一距离上达到极大值,然后随距离增加缓慢下降(表

* 注:环保系顾敏同志参加部分样品分析工作。

一)。

桑叶含氟量与桑叶在大气中暴露的时间有关,暴露时间越长,含氟量越高,因此同一枝条上桑叶含氟量自上而下逐渐增加,差异显著,下部老叶和顶部嫩叶相比,相差可达2—3倍(表二)。

为了评价桑叶的污染情况,调查自然状态下未受大气污染影响的桑叶含氟量即本底值很有必要。因此在污染调查的同时,我们即进行桑叶本底的调查。据对自然保护区和若干清洁区桑叶含氟量的测定,桑叶本底含氟量为 $10.5 \pm 3.7\text{ppm}$,这个值略低于日本桑叶的本底。据此分析杭嘉湖主要蚕区桑叶已不同程度的受到大气氟污染的影响。

表2.同一枝条不同叶位的桑叶含氟量

(6月9日春伐桑)

叶位 (自上而下)	1~3叶	7~9叶	13 ~15叶	19 ~21叶	25 ~27叶
含氟量 (ppm)	31.4	60.8	76.8	84.5	93.1

表1.某厂周围桑叶含氟量与距离的关系

(1982年5月测定)

距 离 (KM)	上风向	下 风 向			
	0.9	0.6	1.1	1.9	3.6
含氟量 (ppm)	143.9	169.9	268.9	202.2	179.8

表3.清洁区桑叶含氟量

样品编号	含氟量	样品编号	含氟量
BD—S1	7.3	BD—S4 _a	11.9
BD—S2 _a	7.7	BD—S4 _b	10.3
BD—S2 _b	7.3	BD—S5 _a	16.5
BD—S3	13.0	BD—S5 _b	7.7

这次调查中我们还注意到,有的桑叶含氟量高达200~400ppm,但外表并无明显症状,仅在测定后才能掌握其污染程度,也有虽呈现氟伤害症状而含氟量甚至还低于无症状者。这就说,长期暴露在低浓度下的桑树叶片,能够在组织中积累氟,同时,可以出现伤害症状,也可以不出现伤害症状。

(二) 桑叶氟污染对蚕茧生产的危害

目前在生产上,桑叶是家蚕的唯一饲料,它作为大气氟污染——蚕体中毒的中间介质,蚕食下污染桑叶后,一部份氟随蚕粪排出外,一部份残留在蚕体组织内。当桑叶含氟量超过一定的界限后,蚕体的正常生理和新陈代谢受到干扰,表现出中毒症状。

1982年,杭嘉湖地区春蚕,1龄期即普遍推迟2~4小时。及至2龄期,零星的出现氟中毒症状,主要表现为不眠、龄期延长。5月13日前后,即进入3龄的第1、2天,污染区内各地几乎同时出现轻重不同的蚕氟中毒症状:食桑不活泼,大小不齐,蚕体呈锈褐色,环节隆起,环节间膜出现黑色斑点,皮肤易破,流出液体,严重的则发生死亡。受害蚕的抗病力减弱,常并发其它蚕病,如中肠型脓病。群众把这种中毒症状括为“不吃、不动、不眠:不大、不齐”的“五不”。中毒后的蚕上簇不整齐,有的蚕种场分十几批上簇,所结蚕茧茧质下降,大小、厚薄与健康蚕茧相比有明显差别。

1982年蚕桑氟污染造成的损失是严重的。据我们对32个生产队的调查,每张蚕种产茧量从1981年的平均80.2斤下降为45.7斤,降低43%,其中81%的队产量低于1981年平均产量,近一半的生产队产量低于1981年平均产量的50%。几乎颗粒无收的尚有三个队,例如某地施家